

High strength plastically deformable molded body made from zirconium alloys, is used in the aircraft industry, space travel and as implants in medical applications

Patent number: DE10237992
Publication date: 2003-03-27
Inventor: KUEHN UTA (DE); ECKERT JUERGEN (DE); SCHULTZ LUDWIG (DE)
Applicant: LEIBNIZ INST FUER FESTKOERPER (DE)
Classification:
- **international:** C22C16/00; C22C45/10
- **european:** C22C45/10
Application number: DE20021037992 20020812
Priority number(s): DE20021037992 20020812; DE20011043683 20010830; DE20021018281 20020419

Report a data error here

Abstract of DE10237992

High strength plastically deformable molded body made from zirconium alloys comprises a material having the composition: $Zr_a(E1)_b(E2)_c(E3)_d(E4)_e$ (where, E1 = Nb, Ta, Mo, Cr, W, Ti, V, Hf or Y; E2 = Cu, Ag, Au, Pd or Pt; E3 = Ni, Co, Fe, Zn or Mn; E4 = Al, Ga, Si, P, C, B, Sn, Pb or Sb; $a = 100 - (b+c+d+e)$; $b = 5-15$; $c = 5-15$; $d = 0-15$; $e = 5-15$). The molded body has a homogeneous microstructure consisting of a glassy nanocrystalline matrix containing ductile dendritic cubic space centered phase. A third phase is present in an amount of maximum 10 %. Preferred Features: The material is made from Zr66.4Nb6.4Cu10.5Ni8.7Al8 or Zr71Nb9Cu8Ni1Al11.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



①9 **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 102 37 992 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 22 C 16/00
C 22 C 45/10

②① Aktenzeichen: 102 37 992.0
②② Anmeldetag: 12. 8. 2002
④③ Offenlegungstag: 27. 3. 2003

DE 102 37 992 A 1

⑥⑥ Innere Priorität:

101 43 683. 1 30. 08. 2001
102 18 281. 7 19. 04. 2002

⑦① Anmelder:

Leibniz-Institut für Festkörper- und
Werkstoffforschung e.V., 01069 Dresden, DE

⑦④ Vertreter:

Patentanwälte Rauschenbach, 01187 Dresden

⑦② Erfinder:

Kühn, Uta, 01728 Possendorf, DE; Eckert, Jürgen,
Dr., 01139 Dresden, DE; Schultz, Ludwig, Prof. Dr.,
01328 Dresden, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Hochfeste, bei Raumtemperatur plastisch verformbare berylliumfreie Formkörper aus Zirkonlegierungen

⑤⑦ Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, berylliumfreie hochfeste und plastisch verformbare Formkörper aus Zirkonlegierungen zur Verfügung zu stellen. Die erfindungsgemäßen Formkörper sind dadurch gekennzeichnet, dass sie aus einem Werkstoff bestehen, der in seiner Zusammensetzung im wesentlichen der Formel $Zr_a (E1)_b (E2)_c (E3)_d (E4)_e$ entspricht, worin E1 aus einem oder mehreren Elementen der Gruppe Nb, Ta, Mo, Cr, W, Ti, V, Hf und Y besteht, E2 aus einem oder mehreren Elementen der Gruppe Cu, Au, Ag, Pd und Pt besteht, E3 aus einem oder mehreren Elementen der Gruppe Ni, Co, Fe, Zn und Mn besteht und E4 aus einem oder mehreren Elementen der Gruppe Al, Ga, Si, P, C, B, Sn, Pb und Sb besteht, mit $a = 100 - (b + c + d + e)$, $b = 5$ bis 15, $c = 5$ bis 15, $d = 0$ bis 15, $e = 5$ bis 15 (a, b, c, d, e in Atom-%). Die Formkörper besitzen im wesentlichen ein homogenes mikrostrukturelles Gefüge, das aus einer glasartigen oder nanokristallinen Matrix mit darin eingebetteter duktiler dendritischer kubisch raumzentrierten Phase besteht.

DE 102 37 992 A 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft hochfeste und bei Raumtemperatur plastisch verformbare berylliumfreie Formkörper aus Zirkonlegierungen.

[0002] Derartige Formkörper sind einsetzbar als hochbeanspruchte Bauteile z. B. in der Flugzeugindustrie, der Raumfahrt und der Fahrzeugindustrie, aber auch für medizintechnische Geräte und Implantate im medizinischen Bereich, wenn hohe Anforderungen an die mechanische Belastbarkeit, die Korrosionsbeständigkeit und die Oberflächenbeanspruchung insbesondere bei kompliziert geformten Bauteilen gestellt werden.

[0003] Bekannt ist, dass bestimmte mehrkomponentige metallische Werkstoffe durch rasche Erstarrung in einen metastabilen glasartigen Zustand überführt werden können (metallische Gläser), um vorteilhafte (z. B. weichmagnetische, mechanische, katalytische) Eigenschaften zu erhalten. Meist sind diese Werkstoffe wegen der erforderlichen Abkühlrate der Schmelze nur mit geringen Abmessungen in mindestens einer Dimension z. B. dünne Bänder oder Pulver herstellbar. Damit sind sie als massiver Konstruktionswerkstoff nicht geeignet (siehe z. B. T. Masumoto, Mater. Sci. Eng. A179/180 (1994) 8–16).

[0004] Bekannt sind weiterhin bestimmte Zusammensetzungsbereiche mehrkomponentiger Legierungen, in denen solche metallische Gläser auch in massiver Form, z. B. mit Abmessungen > 1 mm, durch Gießverfahren hergestellt werden können. Solche Legierungen sind z. B. Pd-Cu-Si, Pd₄₀Ni₄₀P₂₀, Zr-Cu-Ni-Al, La-Al-Ni-Cu (siehe z. B. T. Masumoto, Mater. Sci. Eng. A179/180 (1994) 8–16 und W. L. Johnson in Mater. Sci. Forum Vol. 225–227, S. 35–50, Transtec Publications 1996, Switzerland).

[0005] Bekannt sind auch insbesondere berylliumhaltige metallische Gläser mit Zusammensetzungen der chemischen Formel $(Zr_{1-x}Ti_x)_{a1}ETM_{a2}(Cu_{1-y}Ni_y)_{b1}LTM_{b2}Be_c$, die in Abmessungen > 1 mm hergestellt werden können (A. Peker, W. L. Johnson, US-PS 5 288 344). Dabei bezeichnen die Koeffizienten a₁, a₂, b₁, b₂, c, x, y die Elementanteile in Atom-%, ETM ein frühes Übergangsmetall (Early Transition Metal) und LTM ein spätes Übergangsmetall (Late Transition Metal).

[0006] Weiterhin bekannt sind metallische Glas-Formkörper in allen ihren Dimensionen > 1 mm in bestimmten Zusammensetzungsbereichen der quinären Zr-Ti-Al-Cu-Ni-Legierungen (L. Q. Xing et al. Non-Cryst. Sol. 205–207 (1996) p. 579–601, presented at 9th Int. Conf. On Liquid and Amorphous Metals, Chicago, Aug. 27-Sep. 1, 1995; Xing et al., Mater. Sci. Eng. A 220 (1996) 155–161) und der pseudoquinären Legierung $(Zr, Hf)_a(Al, Zn)_b(Ti, Nb)_c(Cu_xFe_y(Ni, Co)_z)_d$ (DE 197 06 768 A1; DE 198 33 329 C2).

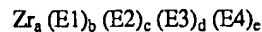
[0007] Es ist auch eine Zusammensetzung für eine mehrkomponentige berylliumhaltige Legierung mit der chemischen Formel $(Zr_{100-a-b}Ti_aNb_b)_{75}(Be_xCu_yNi_z)_{25}$ bekannt. Dabei bezeichnen die Koeffizienten a, b die Elementanteile in Atom-% mit a = 18,34; b = 6,66 und die Koeffizienten x, y, z bezeichnen die Verhältnisanteile in Atom-% mit x : y : z = 9 : 5 : 4. Diese Legierung ist zweiphasig, sie besitzt eine hochfeste, spröde glasartige Matrix und eine duktile, plastisch verformbare dendritische kubisch raumzentrierte Phase. Dadurch tritt eine erhebliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften bei Raumtemperatur ein, besonders im Bereich der makroskopischen Dehnung (C. C. Hays, C. P. Kim und W. L. Johnson, Phys. Rev. Lett. 84, 13, p. 2901–2904, (2000)). Ein gravierender Nachteil dieser Legierung besteht jedoch in der Verwendung des hoch toxischen Berylliums.

[0008] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, berylli-

umfreie hochfeste und plastisch verformbare Formkörper aus Zirkonlegierungen zur Verfügung zu stellen, die gegenüber den genannten metallischen Gläsern makroskopische Plastizität und Verformungsverfestigung bei Umformprozessen bei Raumtemperatur besitzen, ohne dass dadurch andere Eigenschaften, wie Festigkeit, elastische Dehnung oder das Korrosionsverhalten, wesentlich beeinträchtigt werden.

[0009] Diese Aufgabe wird mit den in den Patentansprüchen angegebenen hochfesten Formkörpern gelöst.

[0010] Die erfindungsgemäßen Formkörper sind dadurch gekennzeichnet, dass sie aus einem Werkstoff bestehen, der in seiner Zusammensetzung der Formel



entspricht, worin

E1 aus einem Element oder mehreren Elementen der mit den Elementen Nb, Ta, Mo, Cr, W, Ti, V, Hf und Y gebildeten Gruppe,

E2 aus einem Element oder mehreren Elementen der mit den Elementen Cu, Au, Ag, Pd und Pt gebildeten Gruppe,

E3 aus einem Element oder mehreren Elementen der mit den Elementen Ni, Co, Fe, Zn und Mn gebildeten Gruppe und E4 aus einem Element oder mehreren Elementen der mit den Elementen Al, Ga, Si, P, C, B, Sn, Pb und Sb gebildeten Gruppe

besteht, mit

$$a = 100 - (b+c+d+e)$$

$$b = 5 \text{ bis } 15$$

$$c = 5 \text{ bis } 15$$

$$d = 0 \text{ bis } 15$$

$$e = 5 \text{ bis } 15$$

(a, b, c, d, e in Atom-%)

und mit gegebenenfalls geringen, herstellungstechnisch bedingten Zusätzen und Verunreinigungen.

[0011] Ein weiteres kennzeichnendes Merkmal besteht darin, dass die Formkörper ein homogenes mikrostrukturelles Gefüge besitzen, das aus einer glasartigen oder nanokristallinen Matrix mit darin eingebetteter duktiler dendritischer kubisch raumzentrierter Phase besteht, wobei mit einem geringen Volumenanteil von maximal 10% eine dritte Phase enthalten sein kann.

[0012] Vorteilhaft ist es, wenn der Werkstoff für E1 das Element Nb, für E2 das Element Cu, für E3 das Element Ni und für E4 das Element Al enthält.

[0013] Zur Realisierung besonders vorteilhafter Eigenschaften sollte der Werkstoff eine Zusammensetzung mit b = 6 bis 10, c = 6 bis 11, d = 0 bis 9 und e = 7 bis 12 aufweisen.

[0014] Vorteilhaft ist eine Zusammensetzung mit den Verhältnissen Zr : Nb = 5 : 1 bis 11 : 1 sowie Zr : Al = 6 : 1 bis 9 : 1.

[0015] Die im Werkstoff enthaltene dendritisch kubisch raumzentrierte Phase sollte vorteilhaft eine Zusammensetzung mit b = 7 bis 15, c = 3 bis 9, d = 0 bis 3 und e = 7 bis 10 aufweisen (Zahlenangaben in Atom-%).

[0016] Ein Werkstoff mit besonders guten Eigenschaften besteht aus $Zr_{66,4}Nb_{6,4}Cu_{10,5}Ni_{8,7}Al_8$ (Zahlenangaben in Atom-%).

[0017] Ein weiterer Werkstoff mit besonders guten Eigenschaften besteht aus $Zr_{71}Nb_9Cu_8Ni_1Al_{11}$ (Zahlenangaben in Atom-%).

[0018] Der Volumenanteil der gebildeten dendritischen kubisch raumzentrierter Phase in der Matrix beträgt erfindungsgemäß 25% bis 95%, vorzugsweise 50% bis 95%.

[0019] Die Länge der Primär-Dendritenachsen liegt im Bereich von 1 µm bis 100 µm und der Radius der Primär-Dendriten beträgt 0,2 µm bis 2 µm.

[0020] Zur Herstellung der Formkörper wird durch Gieß-

Ben der Zirkon-Legierungsschmelze in eine Kupferkokille ein Halbzeug oder das fertige Gußteil hergestellt.

[0021] Der Nachweis der dendritischen kubisch raumzentrierter Phase in der glasartigen oder nanokristallinen Matrix und die Bestimmung der Größe und des Volumenanteils der dendritischen Ausscheidungen kann über Röntgenbeugung, Rasterelektronenmikroskopie oder Transmissionselektronenmikroskopie erfolgen.

[0022] Die Erfindung ist nachstehend anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

[0023] Eine Legierung mit der Zusammensetzung $Zr_{71}Nb_9Cu_8Ni_1Al_{11}$ (Zahlenangaben in Atom-%) wird in eine zylinderförmige Kupferkokille mit Innendurchmesser 5 mm abgegossen. Der erhaltene Formkörper besteht aus einer glasartigen Matrix und darin eingebetteter duktiler kubisch raumzentrierter Phase. Der Volumenanteil der dendritischen Phase beträgt ca. 50%. Dadurch wird eine Bruchdehnung von 3,5% bei einer Bruchfestigkeit von 1791 MPa erreicht. Die elastische Dehnung an der technischen Streckgrenze (0,2% Dehngrenze) beträgt 2,5% bei einer Festigkeit von 1638 MPa. Der Elastizitätsmodul beträgt 72 GPa.

Beispiel 2

[0024] Eine Legierung mit der Zusammensetzung $Zr_{71}Nb_9Cu_8Ni_1Al_{11}$ (Zahlenangaben in Atom-%) wird in eine zylinderförmige Kupferkokille mit Innendurchmesser 3 mm abgegossen. Der erhaltene Formkörper besteht aus einer nanokristallinen Matrix und darin eingebetteter duktiler kubisch raumzentrierter Phase. Der Volumenanteil der dendritischen Phase beträgt ca. 95%. Dadurch wird eine Bruchdehnung von 5,4% bei einer Bruchfestigkeit von 1845 MPa erreicht. Die elastische Dehnung an der technischen Streckgrenze (0,2% Dehngrenze) beträgt 1,5% bei einer Festigkeit von 1440 MPa. Der Elastizitätsmodul beträgt 108 GPa.

Beispiel 3

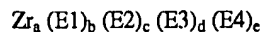
[0025] Eine Legierung mit der Zusammensetzung $Zr_{66,4}Nb_{4,4}Mo_2Cu_{10,5}Ni_{8,7}Al_8$ (Zahlenangaben in Atom-%) wird in eine zylinderförmige Kupferkokille mit Innendurchmesser 5 mm abgegossen. Der erhaltene Formkörper besteht aus einer glasartigen Matrix und darin eingebetteter duktiler kubisch raumzentrierter Phase. Der Volumenanteil der dendritischen Phase beträgt ca. 50%. Dadurch wird eine Bruchdehnung von 3,4% bei einer Bruchfestigkeit von 1909 MPa erreicht. Die elastische Dehnung an der technischen Streckgrenze (0,2% Dehngrenze) beträgt 2,1% bei einer Festigkeit von 1762 MPa. Der Elastizitätsmodul beträgt 94 GPa.

Beispiel 4

[0026] Eine Legierung mit der Zusammensetzung $Zr_{70}Nb_{10,5}Cu_8Co_2Al_{9,5}$ (Zahlenangaben in Atom-%) wird in eine zylinderförmige Kupferkokille mit Innendurchmesser 3 mm abgegossen. Der erhaltene Formkörper besteht aus einer nanokristallinen Matrix und darin eingebetteter duktiler kubisch raumzentrierter Phase. Der Volumenanteil der dendritischen Phase beträgt ca. 95%. Dadurch wird eine Bruchdehnung von 6,2% bei einer Bruchfestigkeit von 1680 MPa erreicht. Die elastische Dehnung an der technischen Streckgrenze (0,2% Dehngrenze) beträgt 1,9% bei einer Festigkeit von 1401 MPa. Der Elastizitätsmodul beträgt 84 GPa.

Patentsprüche

1. Hochfeste, bei Raumtemperatur plastisch verformbare berylliumfreie Formkörper aus Zirkonlegierungen, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Formkörper aus einem Werkstoff bestehen, der in seiner Zusammensetzung der Formel



entspricht, worin

E1 aus einem Element oder mehreren Elementen der mit den Elementen Nb, Ta, Mo, Cr, W, Ti, V, Hf und Y gebildeten Gruppe,

E2 aus einem Element oder mehreren Elementen der mit den Elementen Cu, Au, Ag, Pd und Pt gebildeten Gruppe,

E3 aus einem Element oder mehreren Elementen der mit den Elementen Ni, Co, Fe, Zn und Mn gebildeten Gruppe und

E4 aus einem Element oder mehreren Elementen der mit den Elementen Al, Ga, Si, P, C, S, Sn, Pb und Sb gebildeten Gruppe

besteht, mit

$$a = 100 - (b+c+d+e)$$

$$b = 5 \text{ bis } 15$$

$$c = 5 \text{ bis } 15$$

$$d = 0 \text{ bis } 15$$

$$e = 5 \text{ bis } 15$$

(a, b, c, d, e in Atom-%)

und mit gegebenenfalls geringen, herstellungstechnisch bedingten Zusätzen und Verunreinigungen, und dass die Formkörper ein homogenes mikrostrukturelles Gefüge besitzen, das aus einer glasartigen oder nanokristallinen Matrix mit darin eingebetteter duktiler dendritischer kubisch raumzentrierter Phase besteht, wobei mit einem geringen Volumenanteil von maximal 10% eine dritte Phase enthalten sein kann.

2. Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Werkstoff vorzugsweise für E1 das Element Nb, für E2 das Element Cu, für E3 das Element Ni und für E4 das Element Al enthält.

3. Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Werkstoff eine Zusammensetzung mit $b = 6$ bis 10 , $c = 6$ bis 11 , $d = 0$ bis 9 und $e = 7$ bis 12 aufweist.

4. Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Werkstoff eine Zusammensetzung mit den Verhältnissen $Zr : Nb = 5 : 1$ bis $11 : 1$ sowie $Zr : Al = 6 : 1$ bis $9 : 1$ aufweist.

5. Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die im Werkstoff enthaltene dendritisch kubisch raumzentrierte Phase eine Zusammensetzung mit $b = 7$ bis 15 , $c = 3$ bis 9 , $d = 0$ bis 3 und $e = 7$ bis 10 aufweist.

6. Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Werkstoff aus $Zr_{66,4}Nb_{4,4}Cu_{10,5}Ni_{8,7}Al_8$ (Zahlenangaben in Atom-%) besteht.

7. Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Werkstoff aus $Zr_{71}Nb_9Cu_8Ni_1Al_{11}$ (Zahlenangaben in Atom-%) besteht.

8. Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Volumenanteil der gebildeten dendritischen kubisch raumzentrierten Phase in der Matrix 25% bis 95%, vorzugsweise 50% bis 95% beträgt.

9. Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der dendritischen kubisch raumzen-

DE 102 37 992 A 1

5

6

trierten Phase die Länge der Primär-Dendritenachsen
im Bereich von 1 μm bis 100 μm liegt und der Radius
der Primär-Dendriten 0,2 μm bis 2 μm beträgt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65